

PHOTOSENSITIVE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND SOLDERING RESIST PATTERN FORMING METHOD USING SAME

Publication number: JP2000284477

Publication date: 2000-10-13

Inventor: DAIKO YOSHIKAZU

Applicant: TAIYO INK MFG CO LTD

Classification:

- international: **H05K3/28; G03F7/027; G03F7/038; H05K3/28; G03F7/027; G03F7/038; (IPC1-7): G03F7/027; G03F7/038; H05K3/28**

- European:

Application number: JP19990092835 19990331

Priority number(s): JP19990092835 19990331

Report a data error here

Abstract of JP2000284477

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive thermosetting resin composition excellent in non-adhesivity to fingers during handling, photosetting, development and thermosetting after drying, being applicable to a horizontal drying process as a thin sheet and useful as a liquid photoresist adaptable to SMT(surface mounting technique) and capable of forming a soldering resist film excellent in resistance to the heat of soldering, chemical resistance, adhesion, electric insulating properties, electrical characteristics under humidification, plating resistance, hot tack resistance particularly after drying and resistance to electroless gold plating. **SOLUTION:** The photosensitive thermosetting resin composition contains (A) a resin curable with an active energy radiation and obtained by allowing (a) a carboxyl-containing (meth)acrylic copolymer resin to react with (b) an alicyclic epoxy-containing unsaturated compound, (B) a resin curable with an active energy radiation having two or more unsaturated groups in one molecule and also having a cyclic skeleton, (C) a diluent, (D) a photopolymerization initiator, (E) a potential set adhesion imparting agent and (F) an epoxy compound as essential components.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-284477
(P2000-284477A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 i
7/038	5 0 3	7/038	5 0 3 5 E 3 1 4
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-92835

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社
東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 大胡義和

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番 太陽
インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 10009/135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いたソルダーレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 乾燥後の指触乾燥性、光硬化性、現像性、熱硬化性等に優れると共に、薄板での水平乾燥ができ、またはんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、加湿下の電気特性、耐めっき性、特に乾燥後のホットタックフリー性、無電解金めっき耐性に優れるソルダーレジスト膜が形成でき、SMTへの対応が可能な液状フォトレジストとして有用な感光性熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感光性熱硬化性樹脂組成物は、(A)

(a) カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b) 脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 1分子中に2つ以上の不飽和基を有し、環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂、(C) 希釈剤、(D) 光重合開始剤、(E) 潜在性硬化密着付与剤、及び(F) エポキシ化合物を必須成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b)脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 1分子中に2つ以上の不飽和基を有し、環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂、(C) 希釈剤、(D) 光重合開始剤、(E) 潜在性硬化密着付与剤、及び(F) エポキシ化合物を必須成分として含有することを特徴とする感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 活性エネルギー線硬化性樹脂(A)の酸価が50～150mg KOH/gの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 活性エネルギー線硬化性樹脂(B)が、(c) ノボラック型エポキシ化合物と(d) 不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化物である感光性プレポリマー(B-1)、及び(e) ジイソシアネート類と(f) 1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を上記感光性プレポリマー(B-1)の二級水酸基と反応させて得られる感光性プレポリマー(B-2)よりなる群から選択される少なくとも1種であり、(A)成分と(B)成分の配合比が100:2～100:50(重量基準)であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 さらに無機充填剤を含有する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 ソルダーレジストとして使用される請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の感光性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板上に塗布し、予備乾燥した後、フォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光して光重合させ、未露光部分を現像液で現像してレジストパターンを形成し、その後加熱して熱硬化させることを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な感光性熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いたソルダーレジストパターンの形成方法に関し、さらに詳しくは、プリント配線板製造、金属精密加工、ガラスや石の蝕刻、プラスチックリーフ材料、フラット・パネルディスプレイ(以下、FPDと記す)用の部材、コーティング保護膜などに使用され、特にプリント配線板用ソルダーレジストとして有用な感光性熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電子部品をコンパクトに組み込むために

プリント配線板が使用されている。プリント配線板は、一般的に積層板に張り合わせた銅箔を回路配線に従ってエッチングしたもので、電子部品が所定の場所に配置されてはんだ付けが行なわれる。ソルダーレジストは、このようなプリント配線板に電子部品をはんだ付けする際の回路の保護膜として使用されるもので、回路導体のはんだ付けする部分を除いた全面に皮膜形成されるものである。このような皮膜は、はんだ付けの際にはんだが不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路導体が空気に直接曝されて酸化や湿分により腐食されるのを防止する。さらに、回路基板の永久保護膜としても機能する。そのため、密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び耐めっき性などの諸特性が要求される。

【0003】従来、このようなソルダーレジストは、基板上にスクリーン印刷によりパターン印刷し、紫外線又は熱により硬化させることで形成されてきた。これらのソルダーレジストは、例えば特公昭51-14044号には熱により硬化させる組成物が、また生産性を重視したものとして、例えば特公昭61-48800号には紫外線等の活性エネルギー線により硬化させる組成物が開示されている。しかしながら、近年において、プリント配線板は、高密度化実現のため微細化(ファイン化)、多層化及びワンボード化の一途をたどっており、目覚ましいテンポで高度化されると共に、実装方式も表面実装技術(SMT)へと一段と推移してきた。ソルダーレジストも、ファイン化SMTに伴い、高解像性、高精度、高信頼性の要求が高まり、民生用基板、産業用基板を問わずスクリーン印刷法から液状フォトレジスト法へと移行してきた。例えば、特開昭61-243869号、特開平7-50473号、特公平7-17737号には、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとする耐熱性・耐薬品性が良好な希アルカリ水溶液で現像可能な液状ソルダーレジスト組成物が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ソルダーレジスト組成物はアルカリ現像液に可溶とするために、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸の反応生成物に多塩基酸無水物を反応させている。その結果、生成したカルボキシル基の影響で電気特性を低下させるだけでなく、ソルダーレジストとしての特性を得るために使用する熱硬化性成分であるエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤との組み合わせによっては、レジスト塗布後の乾燥時に熱硬化が進み、現像不良となる場合や、電食、銅箔表面の変色を起こす原因となる。この影響を抑えるためにエポキシ樹脂やエポキシ硬化剤を少なくすると、硬化塗膜の耐熱性、密着性が劣る等の問題点がある。さらに、紫外線による硬化性が遅く、露光時間

が長くかかることや、未だに十分な耐熱性が得られるにいたっていないという現状にある。

【0005】また、今日の環境汚染への影響の面から、プリント配線板においても、はんだ付け後のフラックス残渣の洗浄方法が問われている。この問題を解決すべく、使用されるフラックスは溶剤洗浄型から水洗浄型、さらには無洗浄型へと移行してきた。これらの水洗浄型フラックスや無洗浄型フラックスは強活性の物が多く、ソルダーレジストのはんだ耐熱性に問題を生じるようになった。。さらに、近年の表面実装化への技術の移行に伴い、プリント配線板の酸化防止を目的として防錆処理、無電解金めっき処理が行なわれたり、ボンディングなどを目的に厚付け無電解金めっきが行なわれたりするため、ソルダーレジストと基板との密着性が低下し、ソルダーレジストが剥がれるという問題も生じている。

【0006】上記のような問題を解決するために、特開平10-20493号には、酸基含有アクリル共重合樹脂と脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応生成物、ノボラック型エポキシ樹脂のエステル化物への酸付加物、希釈剤、光重合開始剤、硬化密着付与剤などからなるソルダーレジスト組成物が示されている。しかしながら、このソルダーレジストは、酸基含有アクリル共重合樹脂とノボラック型エポキシ樹脂のエステル化物への酸付加物の両方に酸基を有するため、耐現像性やめっき液に対する耐性を下げる原因になり、無電解金めっきに対する耐性が不充分である。さらに、上記組成物では、プリント配線板の薄型化に伴う予備乾燥時の反りや、乾燥機の風による基板同士の貼り付きや水平ラックのバーへの貼り付きなどの問題があり、バッチ式の量産に適さなかった。

【0007】従って、本発明の目的は、上記のような種々の問題がなく、作業性、塗膜特性に優れた感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明のより具体的な目的は、ソルダーレジストに要求される、コーティング性、乾燥性、乾燥後の指触乾燥性、ホットタックフリー性、光硬化性、現像性、熱硬化性、ポットライフ・シェルフライフなどの性能に優れると共に、薄板での水平乾燥ができ、短時間でプリント配線板にソルダーレジストを作製でき、弱アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトレジストとして有用な感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに具体的な目的は、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、耐電食性、加湿下の電気特性、耐めっき性、防錆処理基板上の密着性、特に乾燥後のホットタックフリー性、無電解金めっき耐性に優れるソルダーレジスト膜が形成でき、SMTへの対応が可能な液状フォトレジストとして有用な感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため

に、本発明によれば、(A)(a)カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b)脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(B)1分子中に2つ以上の不飽和基を有し、環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂、(C)希釈剤、(D)光重合開始剤、(E)潜在性硬化密着付与剤、及び(F)エポキシ化合物を必須成分とする、高感度、高解像性であり、さらには乾燥後の指触乾燥性及びホットタックフリー性に優れ、耐無電解金めっきに優れたソルダーレジスト膜が得られる感光性熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【0009】好適な態様においては、上記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)の酸価は50～150mg KOH/gの範囲にあり、また、活性エネルギー線硬化性樹脂(B)は、(c)ノボラック型エポキシ化合物と(d)不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化物である感光性プレポリマー(B-1)、及び(e)ジイソシアネート類と(f)1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を上記感光性プレポリマー(B-1)の二級水酸基と反応させて得られる感光性プレポリマー(B-2)よりなる群から選択される少なくとも1種であり、(A)成分と(B)成分の配合比は100:2～100:50(重量基準)の範囲内にある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に係る感光性熱硬化性樹脂組成物は、(A)(a)カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b)脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂と、(B)1分子中に2つ以上の不飽和基を有し、環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂を組み合わせることを特徴としている。上記活性エネルギー線硬化性樹脂(A)は、(メタ)アクリル系共重合樹脂の酸基と脂環式エポキシ基との化学反応によって生じた化学結合が比較的立体障害の大きな結合であるため、このような活性エネルギー線硬化性樹脂(A)を含有する本発明の組成物から形成される皮膜は、加水分解促進物質(例えば水、海水等)に対して化学的に安定であることから、耐水性等の耐久性に優れるという顕著な効果が得られる。また、このような活性エネルギー線硬化性樹脂(A)は疎水性基を多く含むため、これを含有する活性エネルギー線硬化性の樹脂組成物は水分を吸収し難いという効果が得られる。

【0011】さらに詳しく述べれば、本発明の組成物に用いられる活性エネルギー線硬化性樹脂(A)は、ノボラック型エポキシ変性樹脂に比較してTgが高く、得られる塗膜の指触乾燥性が良いため作業性に優れるという長所を有しているが、反面、樹脂の不飽和基がラジカル重合して得られた塗膜は剛直であり、塗膜内でのストレスを内包していると考えられ、上記活性エネルギー線硬

化性樹脂(A)を単体で用いた場合は、耐無電解金めっき性等の密着性が劣るという問題がある。このため、本発明の組成物は、(a)カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b)脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる活性エネルギー線硬化性樹脂(A)に、酸基を持たない環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂(B)を組み合わせて用いることを特徴としており、この酸基を持たない環状骨格を持つ活性エネルギー線硬化性樹脂(B)を併用することにより、塗膜の剛直性が緩和され、塗膜の無電解金めっき耐性等の密着性を向上させることを可能としたものである。即ち、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、上記(A)及び(B)の特定の活性エネルギー線硬化性樹脂を組み合わせて使用し、かつ組み合わされる活性エネルギー線硬化性樹脂(B)が環状骨格を持つ不飽和基含有の樹脂であり、さらに酸基を含まないことを特徴とするものであり、組成物を塗工、乾燥、露光、現像後、熱及び/又は光により完全硬化させ、目的とする諸特性に優れたプリント配線板用ソルダーレジストパターンを形成し得るものである。

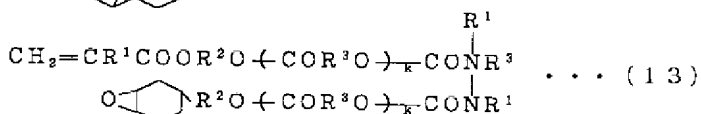
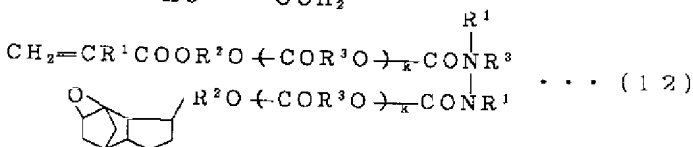
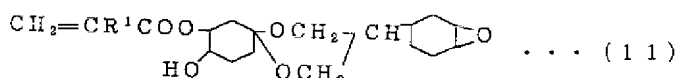
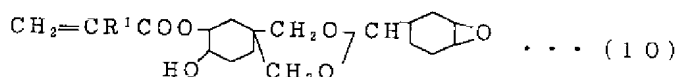
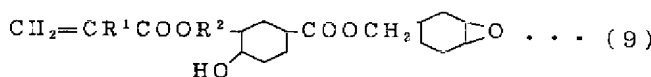
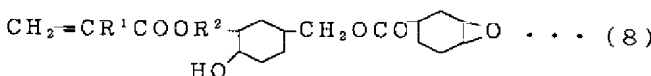
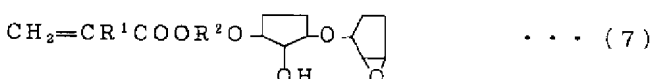
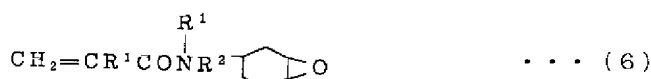
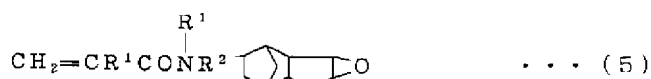
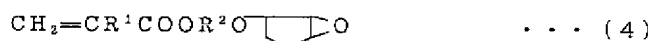
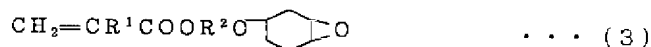
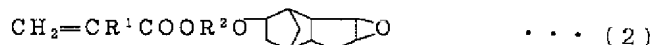
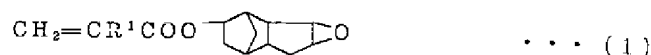
【0012】以下、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物の各構成成分について説明する。本発明に使用される活性エネルギー線硬化性樹脂(A)は、(a)カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と(b)脂環式エポキシ基含有不飽和化合物との反応により得られる。カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂(a)は、(メタ)アクリル酸エステルと、1分子中に1個の不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物とを共重合させて得られる。上記共重合樹脂(a)を構成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アク

リレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のグリコール変性(メタ)アクリレート類などが挙げられる。なお、本明細書中において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタアクリレート及びそれらの混合物を総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【0013】また、1分子中に1個の不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、不飽和基とカルボン酸の間が鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸、例えばβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性等によりエステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸、さらにはマレイン酸等のカルボキシル基を分子中に2個以上含むものが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(b)としては、1分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と脂環式エポキシ基とを有する化合物であればよく、例えば下記一般式(1)～(13)で示される化合物が挙げられる。

【化1】



各式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基、 k は0又は1～10の整数を示す。これら脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(b)は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。これらのなかでも、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが好ましい。上記脂環式エポキシ基含有不飽和化合物のカルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂(a)への付加量は、活性エネルギー線硬化性樹脂(A)のカルボン酸当量に対して5～50当量%の範囲にあることが望ましい。付加量が5%未満であると、得られる組成物の光(紫外線)硬化性が悪く、硬化被膜の物性が低下するので好ましくない。一方、50%を超える付加量の場合、樹脂の保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0015】この様にして得られた活性エネルギー線硬

化性樹脂(A)は、その酸価が50～150mg KOH/gの範囲にあることが必要である。この酸価が50mg KOH/g未満の場合には、弱アルカリ水溶液での未露光部の除去が難しく、一方、150mg KOH/gを超えると、硬化被膜の耐水性、電気特性が劣るなどの問題がある。また、活性エネルギー線硬化性樹脂(A)は、重量平均分子量が5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が5,000未満であると指触乾燥性が著しく劣り、一方、重量平均分子量が100,000を超えると現像性、貯蔵安定性が著しく悪くなる等の問題を生じるので好ましくない。

【0016】本発明に使用される好ましい活性エネルギー線硬化性樹脂(A)については、ダイセル化学工業(株)よりサイクロマーP-ACAシリーズの商品名で市販されており、これを本発明に使用することができる。例えば、ACA-200は分子量15,000、樹

脂酸価118mg KOH/gであり、またACA-250は分子量18,000、樹脂酸価60mg KOH/gである。

【0017】活性エネルギー線硬化性樹脂(B)として用いる感光性プレポリマー(B-1)は、(c)ノボラック型エポキシ化合物と(d)不飽和カルボン酸とのエステル化反応により生成するエポキシ基の全エステル化合物である。上記ノボラック型エポキシ化合物(c)としては、東都化成(株)製 YDCN-701、YDCN-704；大日本インキ化学工業(株)製 N-665、N-680、N-695；日本化薬(株)製 EOCN-102、EOCN-104；旭化成工業(株)製 ECN-265、ECN-293、ECN-285、ECN-299などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂や、東都化成(株)製 YDPN-638、YDPN-602；ダウ・ケミカル日本(株)製 DEN-431、DEN-438、DEN-439；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 EPN-1138、EPN-1235、EPN-1299；大日本インキ化学工業(株)製 N-730、N-770などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂の一部を、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスシレンノール型エポキシ樹脂、トリシヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ化合物に置き代えることができるが、プリント配線板用ソルダーレジストとしてはフェノールノボラック型エポキシ化合物を用いるのが特に好ましい。

【0018】次に、前記不飽和モノカルボン酸(d)としては、アクリル酸、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸など、及び飽和もしくは不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との半エステル類、あるいは飽和もしくは不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸及びメチルテトラヒドロフタル酸などの飽和もしくは不飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びトリグリシジルイソシアネートのジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレート類、あるいは前

記飽和もしくは不飽和二塩基酸とグリシジル(メタ)アクリレートとを常法により等モル比で反応させて得られる半エステルなどを、単独で又は2種以上を混合して用いられるが、中でも光反応性の点からアクリル酸が好ましい。

【0019】活性エネルギー線硬化性樹脂(B)として用いる感光性プレポリマー(B-2)は、(e)ジイソシアネート類と(f)1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との反応生成物を前記感光性プレポリマー(B-1)の二級水酸基と反応させて得られる反応生成物である。(e)ジイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート及びリジンジイソシアネートなどが用いられる。

【0020】次に、前記1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類(f)としては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びトリシヒドロキシエチルイソシアネートのジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレートなどが用いられ、特にヒドロキシエチルアクリレート又はペンタエリスリトールトリアクリレートが好ましい。

【0021】また、本発明で使用される前記(A)成分と(B)成分の配合比は、100:2~100:50(重量基準)の範囲にあることが必要である。(B)成分の配合比が上記範囲よりも少ないと、(A)成分による剛直性が充分緩和できず、無電解金めっき耐性が充分でない。一方、(B)成分の配合比が上記範囲を超えると、乾燥後の塗膜の指触乾燥性が劣るようになるので好ましくない。

【0022】本発明で使用される希釈剤(C)としては、光重合性モノマー及び/又は有機溶剤が挙げられる。光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアシルアクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノ又はジアクリレート類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-

ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート及び、これらのフェノール類のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グルセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルのアクリレート類；メラミンアクリレート；及び／又は上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などが挙げられる。

【0023】一方、有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロプレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及び上記グリコールエーテル類のエステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などが挙げられる。

【0024】上記のような希釈剤（C）は、単独で又は2種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100重量部に対して20～300重量部である。前記希釈剤の使用目的は、光重合性モノマーの場合は、塗布しやすい状態にするだけでなく、活性エネルギー線硬化性樹脂を希釈し、光重合性を増強するものであり、一方、有機溶剤の場合は、乾燥させることにより造膜せしめたるためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0025】本発明で使用される光重合開始剤（D）の代表的なものとしては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルなどのベンゾイン類；ベンゾインアルキルエーテル類；ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキ

シ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2, 4-ジメチルチオサントン、2, 4-ジエチルチオサントン、2-クロロチオサントン、2, 4-ジイソプロピルチオサントンなどのチオサントン類；アントラキノン、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどのアントラキノン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-（ジメチルアミノ）エチルベンゾエート、p-ジメチル安息香酸エチルエステルなどの安息香酸エステル類；フェニルジスルフィド2-ニトロフルオレン、ブチロイン、アニソインエチルエーテル、アゾビスイソブチロニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、1種もしくは2種以上を組合せて用いることができる。

【0026】これら光重合開始剤（D）の使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）及び（B）100重量部に対して0.05～30重量部である。さらに前記した光重合開始剤による光重合反応を促進させる目的で光促進剤を併用することができ、代表的なものとして、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール等の第三級アミン類、トリフェニルホスフィンで代表されるアルキルホスフィン類、β-チオグリコールで代表されるチオール類の様な公知の光増感剤を挙げることができる。

【0027】次に、潜在性硬化密着付与剤（E）としては、メラミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン及びそれらの誘導体などのS-トリアジン化合物；グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3, 9-ビス〔2-（3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル）エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのグアナミン類；四国化成工業（株）製 2M Z、2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2HZ、2MZ-CN、2E4MZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2P11Z-CN、2MZ-CN S、2E4MZ-CNS、2PZ-CNS、2MZ-AZINE、2E4MZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZなどのイミダゾール及びその誘導体；ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジ

フェニルスルホン、シクロヘキシルアミン、*m*-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、*N*-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、多塩基ヒドラジドなどのポリアミン類、これらの有機酸塩及び／又はエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、*N*, *N*-ジメチルオクチルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、*N*-メチルピリジン、*N*-メチルモルホリン、ヘキサメトキシメチルメラミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノフェノール）、*N*-シクロヘキシルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、*m*-アミノフェノールなどの三級アミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィンなどの有機ホスフィン類；トリ-*n*-ブチル（2, 5-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製 イルガキュア261などの光カチオン重合触媒；スチレン-マレイン酸樹脂、シランカップリング剤などが挙げられるが、特に接着性、密着性、無電解金めっき耐性の向上からS-トリアジン化合物が好適に用いられる。以上のような硬化密着付与剤（E）は、1種もしくは2種以上を組合せて用いることができる。その使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100重量部に対して0.05～15重量部である。

【0028】次に、エポキシ化合物（F）としては、固形、液状にかかわらず公知のエポキシ化合物を用いることができる。具体的なエポキシ化合物としては、前記（c）成分として挙げたノボラック型エポキシ化合物；日本化薬（株）製 BPS-200、エー・シー・アール（株）製 EPX-30、大日本インキ化学工業（株）製 エピクロンEXA-1514などのビスフェノールS型エポキシ化合物；日本油脂（株）製 プレンマーDGTなどのジグリシジルフタレート樹脂；日産化学（株）製 TEPIC、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製 アラルダイトPT810などのヘテロサイクリックエポキシ化合物；油化シェルエポキシ（株）製 YX-4000などのビスシレンール型エポキシ化合物；油化シェルエポキシ（株）製 YL-6056などのビスフェノール型エポキシ化合物；東都化成

（株）製 ZX-1063などのテトラグリシジルキシレノイルエタン化合物；旭化成工業（株）製 EPX-8001、EPX-8002、EPPX-8060、EPPX-8061、大日本インキ化学工業（株）製 エピクロンN-880などのビスフェノールAのノボラック型エポキシ化合物；旭電化工業（株）製 EPX-49-69、EPX-49-30などのキレート型エポキシ化合物；東都化成（株）製 YDG-414などのグリオキザール型エポキシ化合物；東都化成（株）製 YH-1402、ST-110、油化シェルエポキシ（株）製 YL-931、YL-933などのアミノ基含有エポキシ化合物；大日本インキ化学工業（株）製 エピクロンTSR-601、旭電化工業（株）製 EPX-84-2、EPX-4061などのゴム変性エポキシ化合物；山陽国策パルプ（株）製 DCE-400などのジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ化合物；旭電化工業（株）製 X-1359などのシリコン変性エポキシ化合物；ダイセル化学工業（株）製 プラクセルG-402、G-710などのε-カプロラクトン変性エポキシ化合物などが挙げられる。さらに、これらのエポキシ化合物の（メタ）アクリル酸等による部分エステル化物も共用することもできる。

【0029】エポキシ化合物（F）の好適な使用量は、活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100重量部に対し5～75重量部である。エポキシ化合物（F）の割合が上記範囲を超えると、アルカリ現像タイプの場合は、現像液での未露光部分の溶解性が低下し、現像残りが発生し易くなり、溶剤現像タイプの場合は、現像液に侵され、塗膜の脱落やフクレが発生し易くなり、実用上使用することが難しくなる。一方、上記範囲より少ないと、活性エネルギー線硬化性樹脂（A）のカルボキシル基が未反応の状態に残存するため、硬化塗膜の電気特性（絶縁抵抗、電食性）、耐アルカリ性、はんだ耐熱性、無電解金めっき耐性が十分に得られ難くなる。活性エネルギー線硬化性樹脂（A）のカルボキシル基とエポキシ化合物（F）のエポキシ基とは開環重合により反応するが、希釈剤（C）や組成物中の他の物質に易溶性のエポキシ樹脂を用いた場合、乾燥時の熱により架橋が進み易い。そのため、それを抑制して乾燥時間を長くとりたい場合には、難溶性のエポキシ樹脂を単独で又は易溶性のエポキシ樹脂と共に用いることが望ましい。但し、難溶性のエポキシ樹脂は反応性が低いため、硬化促進剤を併用することが好ましい。

【0030】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には、密着性、硬度などの特性を上げる目的で、必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母などの公知の無機粉体が使用でき、その配合比率は感光性熱硬化性樹脂組成物の0～60重量％であり、好まし

くは5〜40重量%である。

【0031】さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカタコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知の熱重合禁止剤、オルペン、ベントン、モンモリロナイトなどの公知の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、流動パラフィンなどの鉱物油系、アクリル共重合系などの消泡剤、及び／又はレベリング剤、酸化防止剤のような公知の添加剤類を用いることができる。

【0032】また、ジアリルフタレートプレポリマー又はジアリルイソフタレートプレポリマーを有機フィラーとして添加することで、耐薬品性の向上が可能となる。その添加量は、活性エネルギー線硬化性樹脂(A)100重量部に対して30重量部まで、好ましくは20重量部まで使用できる。30重量部を超えると現像性が著しく悪くなる等の問題点がある。上記プレポリマーとしては、ダイソー(株)製 ダイソー・ダップ、ダイソー・イソダップなどがあり、平均分子量2,000〜30,000のものが用いられる。特に平均分子量が5,000〜20,000のジアリルイソフタレートプレポリマーが好ましい。

【0033】また、硬化塗膜の耐衝撃性を増進する目的で、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和もしくは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知のバインダー樹脂、及び多価アルコール類と飽和もしくは不飽和多塩基酸化合物とグリシジル(メタ)アクリレートから合成されるポリエステル(メタ)アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有(メタ)アクリレート類から合成されるウレタン(メタ)アクリレート類などの公知の感光性オリゴマーも、ソルダーマスクとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。但し、上記成分のうちアクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類やポリエステル樹脂類などのバインダー材料に関しては、感光基を含有しない共重合体類や公知のバインダー樹脂の使用量が多いと現像性や感度が悪くなる等の問題を生じるため、使用量は活性エネルギー線硬化性樹脂(A)及び(B)に対して10重量%以下、かつ組成物全体の5重量%以下が望ましい。

【0034】本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物を、フォトマスクを通して選択的に露光した後のソルダーレジストパターンを形成する為の現像液としては、活性エネルギー線硬化性樹脂の選択により異なるが、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモ

ノメチルエーテル、セロソルブアセテート、プロパノール、プロピレングリコール、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、変性トリクロロエタン(旭化成工業(株)製 エターナIR、東亜合成化学工業(株)製 スクーワンEX-R、関東電化工業(株)製 カンデントリエタンSR-A、旭硝子(株)製 レジソルブV-5等)などの有機溶剤や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液、及び界面活性剤水溶液等が使用できる。

【0035】本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物の一般的な使用方法は、基板に所望の厚さで塗布した後、60〜80℃で15〜60分加熱して有機溶剤を揮散させた後、像部分が透明な所望のパターンのフォトマスクを基板の塗膜上に置き、活性エネルギー線、好ましくは紫外線を照射してを選択的に露光する。これにより塗膜の露光部分の組成物は交差結合を生じて不溶性になる。次に、未露光部分を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。ここで用いられる希アルカリ水溶液としては0.5〜5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的である。勿論、他のアルカリ水溶液も使用可能である。このようにして得られたパターンは、後に耐熱性を向上させるために、紫外線あるいは100〜200℃の熱又は遠赤外線により二次硬化させるのが望ましい。

【0036】

【実施例】以下に合成例、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0037】合成例1(感光性プレポリマーの合成)
フェノールノボラック型エポキシ化合物(大日本インキ化学工業(株)製 エピクロンN-770、エポキシ当量=190)190部を、温度計、滴下ロート、攪拌機及び還流冷却器の付いた4つ口フラスコに入れ、カルビトールアセテート141部を加え、加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてハイドロキノン0.1部と反応触媒としてトリフェニルホスフィン2.0部を加えた。この混合物を85〜95℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、16時間攪拌下に反応させ、不揮発分65%のノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化物である活性エネルギー線硬化性樹脂(R-1)が得られた。

【0038】実施例1, 2及び比較例1, 2

表1に示す実施例1及び2、比較例1及び2の主剤、硬化剤各成分を配合し、予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した。次に、エリクセン社製グラインドメータで粒度を測定したところ、15μm以下であった。この主剤、硬化剤を混合し、得られた感光性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン

印刷法により銅スルーホール・プリント配線板の全面に塗布した。熱風循環炉に入れ、80℃で20分間乾燥、放冷後、フォトマスクを通し、波長365nmの紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製積算光量計を用い350mJ/cm²に調整して照射し、露光した。1重量

%炭酸ナトリウムの現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像した後、熱風循環式硬化炉の温度を150℃にし、60分間熱硬化させ、ソルダーレジストパターンを形成した。

【表1】

	成 分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
主 剤	(A) ACA-200* ¹⁾	43	38	38	38
	(C) DPM* ²⁾	5	6	6	9.5
	(D) IC-907* ³⁾	4.5	4.5	4.5	4.5
	(D) DETX-S* ⁴⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
	(E) DICY* ⁵⁾	0.2	0.2	0.2	0.2
	硫酸バリウム	5	9	9	9
	タルク	4			
	シリカ	10	12	12	12
	フタロシアニン・グリーン	0.3	0.3	0.3	0.3
	AC-300* ⁶⁾	1	1	1	1
	小計(重量部)	73.5	71.5	71.5	75
硬 化 剤	(B) (R-1)* ⁷⁾	4	6		
	(C) DPHA* ⁸⁾	9	9	15	9
	(E) メラミン	1	1	1	1
	(F) YX-4000* ⁹⁾	12.5	12.5	12.5	
	(F) E-180S70* ¹⁰⁾				15
	小計(重量部)	26.5	28.5	28.5	25
	合計(重量部)	100	100	100	100
備考：					
*1) ダイセル化学（株）製、樹脂固形分50%、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液					
*2) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル					
*3) チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製イルガーキュア907、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー-1-プロパノン					
*4) 日本化薬（株）製カヤキュアDET-X-S、ジエチルチオキサントン					
*5) ジシアンジアミド					
*6) フローレンAC-300（共栄社化学（株）製清溶剤）					
*7) 合成例1で合成した樹脂、樹脂固形分65%、カルピトールアセテート溶液					
*8) ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート					
*9) 油化シェルエポキシ（株）製ビキシレノール型エポキシ化合物					
*10) 油化シェルエポキシ（株）製クレゾールノボラック型エポキシ化合物					

【0039】前記実施例1、2及び比較例1、2において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの諸特性について試験した結果を表2

に示す。

【表2】

性 能		実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1	比較 例 2
指 触 乾 燥 性	8 0 ℃ 1 0 分	◎	○	×	△
	8 0 ℃ 2 0 分	◎	◎	△	○
ホ ッ ト タ ッ ク フ リ ー 性		◎	◎	×	×
現 像 性	8 0 ℃ 6 0 分	◎	◎	◎	◎
	8 0 ℃ 7 0 分	◎	◎	◎	△
	8 0 ℃ 8 0 分	△	△	△	×
	8 0 ℃ 9 0 分	×	×	×	×
感 光 性	1 5 0 mJ/cm ²	◎	◎	◎	△
	2 5 0 mJ/cm ²	◎	◎	◎	◎
	3 5 0 mJ/cm ²	◎	◎	◎	◎
密 着 性		◎	◎	△	◎
鉛 筆 硬 度		6 H	6 H	6 H	6 H
耐 酸 性		◎	◎	◎	◎
耐 アルカリ 性		◎	◎	◎	◎
耐 溶 剤 性		◎	◎	◎	◎
耐 無 電 解 金 め っ き 性		◎	○	×	×
は ん だ 耐 熱 性		◎	◎	◎	◎
絶 縁 抵 抗 (Ω)	初 期	3.4 × 10 ¹³	2.6 × 10 ¹³	1.5 × 10 ¹³	1.3 × 10 ¹³
	加 湿 印 加 後	1.1 × 10 ¹²	1.8 × 10 ¹²	1.0 × 10 ¹²	8.3 × 10 ¹¹
耐 電 食 性		◎	◎	○	○
解 像 性 (μ m)		3 0	3 0	5 0	4 0
感 度 (段)		7	7	7	6

【0040】前記表2に示す各特性は、以下のようにして試験、評価した。

(1) 指触乾燥性

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で10分又は20分間乾燥したものを室温(25℃)まで放冷した後、指で塗布面を強く押し、粘着性を調査し、下記評価基準に従って塗膜の状態を判定した。

- ◎：全くベタツキや指紋跡が認められないもの。
 ○：表面に僅かにベタツキや指紋跡がみられるもの。
 △：表面に顕著なベタツキや指紋跡がみられるもの。
 ×：表面が完全にベタツク状態のもの。

【0041】(2) ホットタックフリー性

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で15分乾燥し、放冷後、印刷面を下にして80℃で20分間水平乾燥したものの塗膜の状態を目視判定した。

- ◎：全く傷やへこみが認められないもの。
 ○：表面に僅かに傷やへこみがみられるもの。
 △：表面に顕著な傷やへこみがみられるもの。
 ×：表面が完全に傷つく状態のもの。

【0042】(3) 現像性試験

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布

し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で20分乾燥し、放冷後、現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後の除去された状態を目視判定した。

- ◎：完全に現像ができたもの。
 ○：表面に薄く現像されない部分があるもの。
 △：全体的に現像残りがあるもの。
 ×：ほとんど現像されていないもの。

【0043】(4) 感光性試験

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で20分乾燥し、放冷後、波長365nmの紫外線の照射光量をオーク製作所(株)製の積算光量計を用い、150mJ/cm²、250mJ/cm²、又は350mJ/cm²となるように調整して照射し、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像せしめた後の塗膜の状態を目視判定した。

- ◎：全く変化が認められないもの。
 ○：表面がわずかに変化しているもの。
 △：表面が顕著に変化しているもの。
 ×：塗膜が脱落するもの。

【0044】(5) 密着性試験

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で20分乾燥し、放冷

後、それぞれフォトマスクを通し、波長365nmの紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い350mJ/cm²照射し、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、150℃で60分ポストキュアしたものを、JISD0202の試験方法に従って基盤目状のクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の剥離の状態を目視判定した。

◎：100/100で全く剥れないもの。

○：100/100でクロスカット部が少し剥れたものの。

△：50/100～90/100の範囲で剥がれたものの。

×：0/100～50/100の範囲で剥がれたもの。

【0045】（6）鉛筆硬度試験

密着性試験（5）と同じ方法で作製したテストピースをそれぞれ、JISK5400の試験方法に従って1kgの荷重で硬度を測定した。

【0046】（7）耐酸性試験

密着性試験（5）と同じ方法で作製したテストピースをそれぞれ、10容量%硫酸水溶液に20℃で30分間浸漬後取り出し、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定、評価した。

◎：全く変化が認められないもの。

○：ほんの僅か変化しているもの。

△：顕著に変化しているもの。

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの。

【0047】（8）耐アルカリ性試験

10容量%硫酸水溶液を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に代えた以外は、耐酸性試験（7）と同様に試験、評価した。

【0048】（9）耐溶剤性試験

10容量%硫酸水溶液をアセトンに代えた以外は、耐酸性試験（7）と同様に試験、評価した。

【0049】（10）耐無電解金めっき性試験

密着性試験（5）と同じ方法で作製したテストピースをそれぞれ、「オウロレクトロレスUP」（メルテックス（株）製めっき液）を用い、85℃の液温で30分間めっきを行なって0.05μmの厚さの金を析出させた後の塗膜の状態を、耐酸性試験（7）と同様に評価した。

【0050】（11）はんだ耐熱性試験

密着性試験（5）と同じテストピースをそれぞれ、JISC6481の試験方法に従って、260℃のはんだ浴に10秒間浸漬を1回及び3回行った後の塗膜の状態を、耐酸性試験（7）と同様に評価した。

【0051】（12）絶縁抵抗測定

IPC-B-25のくし型テストパターンBを用い、それぞれ密着性試験（5）と同様の条件でテストピースを作製し、初期と相対温度85℃、相対湿度85%、直流50V印加の条件で500時間加湿印加後の絶縁抵抗値を測定した。

【0052】（13）耐電食性試験

IPC-B-25のくし型テストパターンBを用い、それぞれ密着性試験（5）と同様の条件でテストピースを作製し、相対温度85℃、相対湿度85%、直流50V印加の条件で500時間加湿印加後の銅箔の変色を調査した。

◎：全く変化が認められないもの。

○：ほんの僅か変化しているもの。

△：顕著に変化しているもの。

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの。

【0053】（14）解像性測定

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布し、熱風循環式乾燥炉にて80℃で乾燥し、放冷後、それぞれフォトマスク（ライン30μm～100μmのものを使用）を通し、波長365nmの紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い、350mJ/cm²となるように調整して照射し、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、露光部のラインの残存とスペースの抜け性の状態を目視判定した。

【0054】（15）感度測定

銅スルーエッチング回路基板にスクリーン印刷で塗布、熱風循環式乾燥炉にて80℃で乾燥し、放冷したものをテストピースとし、それぞれフォトマスク（イーストマン・コダック社製、ステップタブレットNo. 2）を通し、波長365nmの紫外線の照射光量をオーク製作所（株）製の積算光量計を用い、350mJ/cm²となるように調整して照射し、それぞれ現像液で2kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後、残存塗膜の段数を目視判定した。

【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液で現像可能であり、ソルダーレジストに要求される、光硬化性、現像性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、密着性、電気絶縁性、耐電食性などの特性に優れ、特に指触乾燥性、ホットタックフリー性、解像性、耐無電解金めっき性が飛躍的に向上したため、薄板基板作製における作業性の改善が図れ、近年のファイン化に伴うSMTにも充分対応できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA04 AA06 AA07 AA08
AA10 AA20 AB15 AB20 AC01
AD01 BC12 BC14 BC31 BC34
BC43 BC53 BC62 BC73 BC82
BC83 BC85 BC86 CA00 CC03
CC08 CC17 DA18 EA04 EA10
FA17 FA29
5E314 AA27 AA32 AA33 BB02 CC07
DD06 FF01 GG03 GG10 GG11
GG14